

Aus der Abteilung für Werkstoffkunde (Prof. Dr. med. dent. J. Viohl) des Instituts für Klinisch-Theoretische Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde des Fachbereichs Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Freien Universität Berlin

Untersuchungen von vier Zinkphosphatzementen
auf Druckfestigkeit und Löslichkeit nach der
FDI-Spezifikation Nr.6 bei verschiedenem
Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

Dissertation

zur

Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
am Fachbereich Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Zahnärztin Barbara Abraham geb. Schneider
aus Schlodien / Ostpr.

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Aus der Abteilung für Werkstoffkunde (Prof. Dr. med. dent. J. Viohl) des Instituts für Klinisch-Theoretische Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde des Fachbereichs Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde der Freien Universität Berlin

Untersuchungen von vier Zinkphosphatzementen
auf Druckfestigkeit und Löslichkeit nach der
FDI-Spezifikation Nr.6 bei verschiedenem
Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

Dissertation

zur

Erlangung der zahnmedizinischen Doktorwürde
am Fachbereich Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Zahnärztin Barbara Abraham geb. Schneider
aus Schlodien / Ostpr.

Referent: Prof. Dr. med. dent. J. Viohl

Korreferent: Prof. Dr.med.dent. Karl Eichner



Tag der mündlichen Prüfung : 29. 6. 1973

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereiches Zahn-, Mund-
und Kieferheilkunde der Freien Universität Berlin

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	5
2. Schrifttumsübersicht	7
2.1 Allgemeines	7
2.2 Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis	7
2.3 Druckfestigkeit	8
2.4 Löslichkeit	9
2.5 Untersuchungsmethoden	10
3. Eigene Untersuchungen	13
3.1 Methodik	13
3.2 Vorversuche	13
3.3 Allgemeine Ergebnisse	15
3.4 Druckfestigkeit	16
3.4.1 Prüfkörperherstellung	16
3.4.2 Druckfestigkeitsprüfung	18
3.4.3 Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung	21
3.5 Löslichkeit	23
3.5.1 Prüfkörperherstellung	23
3.5.2 Löslichkeitsprüfung	24
3.5.3 Ergebnisse der Löslichkeitsprüfung	27
4. Diskussion	29
4.1 Druckfestigkeit	29
4.2 Löslichkeit	33
5. Klinische Hinweise	43
6. Zusammenfassung	44
7. Schrifttum	46
8. Tabellenanhang	50

Einleitung

Zahnärztliche Zemente mit unterschiedlicher Zusammensetzung und somit auch unterschiedlicher Qualität sind seit über hundert Jahren im Dentalhandel.

Im Jahre 1938 hat die American Dental Association (ADA) die Spezifikation Nr.8 für zahnärztliche Zinkphosphatzemente herausgegeben. Sie ist 1955 überprüft worden. Sie stellt eine Richtlinie dar, nach der Weiterentwicklung und Verbesserung der Phosphatzemente als anerkannte Werkstoffe in der Zahnheilkunde erfolgen sollen.

Die ADA-Spezifikation für Zinkphosphatzemente ist 1961 von der Fédération Dentaire Internationale als FDI-Spezifikation Nr.6 übernommen worden. Die Spezifikation Nr.6 sieht eine Standardkonsistenz vor, nach der Pulver und Flüssigkeit in einem bestimmten Verhältnis zu mischen sind. Die praktischen und klinischen Erfahrungen aber zeigen, daß diese Konsistenz für eine Verarbeitung zum Zementieren einer Gußfüllung oder Krone geeignet ist, nicht aber z.B. zum Legen einer Unterfüllung, wozu meist eine dick plastische Konsistenz verwendet wird. Gerade bei der Verarbeitung von Phosphatzement erscheint es augenfällig, wie verschieden sich dieses Material von der Menge Pulver zur Menge Flüssigkeit, die miteinander zu vermischen sind, verhält. Je mehr Pulver in eine bestimmte Menge Flüssigkeit gemischt wird, desto schneller wird die Mischung fest und hart, desto kürzer ist die Verarbeitungszeit und um so größer erscheint die Festigkeit des abgebundenen Zementes. -

Es gilt zu prüfen, wie sich die Druckfestigkeit und Löslichkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Pulver-Flüssigkeits-Mischungen verhalten. Diese Laborprüfungen werden nach der FDI-Spezifikation Nr.6 für Zinkphosphatzemente (15) an folgenden vier Zementen durchgeführt:

Fixodont (normalhärtend)

Harvard (normalhärtend)

Harvard (schnellhärtend)

Badenia Super Phos

Diese vier Zemente sind auf dem deutschen Dentalmarkt bekannt und im Handel. Durch frühere Untersuchungen ist herausgefunden worden, daß das Fabrikat Badenia Super Phos im Gegensatz zu den drei anderen die Forderungen der FDI-Spezifikation Nr.6 nicht erfüllt (4). Dieser Zement wurde dennoch in die Versuchsreihe mit aufgenommen, um vergleichsweise zu prüfen, wie bei verschiedenen Pulver-Flüssigkeits-Verhältnissen Druckfestigkeits- und Löslichkeitswerte ausfallen.

2. Schrifttumsübersicht

2.1 Allgemeines

Verschiedenste Zinkphosphatzemente sind seit Ende des vorigen Jahrhunderts im Dentalhandel. Die Pulverzusammensetzung der Zinkphosphatzemente besteht im wesentlichen aus: Zinkoxid, Magnesiumoxid, geringen Mengen Calciumoxid, Aluminium-, Bismut-, Siliziumoxid und Farbzusätzen (Mangandioxid oder Ocker). Die Anrührflüssigkeit ist eine 50%-70%ige wässrige Lösung der Phosphorsäure, die je nach Fabrikat mit Calcium-, Aluminium-, Zink-, Natrium- und Manganoxiden vermischt ist (10).

Die Zusammensetzung der Zinkphosphatzemente hat sich bis heute kaum verändert. So ist z.B. einer der in Deutschland bekanntesten Zemente, der "Harvard-Zement", seit 1892 im Handel (bei (20)).

2.2 Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

EICHNER (10) weist darauf hin, daß die drei wichtigen Eigenschaften Volumenkonstanz, geringe Löslichkeit und hohe Festigkeit durch genaueste Verarbeitung von Pulver und Flüssigkeit zu erreichen sind: Ein hoher Pulveranteil auf eine bestimmte Menge Flüssigkeit sichert die genannten Forderungen. WELKER (32) stellt darüberhinaus fest, daß nicht nur das Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis für die Qualität des Zementes von Bedeutung ist, sondern daß auch die Menge des zu verarbeitenden Zementgemisches eine entscheidende Rolle spielt: bei doppelter Menge eines bestimmten Pulver-Flüssigkeits-Verhältnisses

kommt es zu so schneller Erstarrung, daß eine Verarbeitung nicht mehr möglich ist.

Auch WEIKART (30) stellt 1949 und später fest, daß die Festigkeit und Löslichkeit von der Konsistenz des angemischten Zementes stark abhängig ist. NEUKOMM (22) kann 1953 in seinen Untersuchungen diese Aussage bestätigen.

2.3 Druckfestigkeit

Schon recht früh ist versucht worden, die Druckfestigkeit der Zemente zu erhöhen. Zusätze von Metallfeilung, Amalgamspänen, Glaspulver, Diamantkristallen, Gold oder Zinn sollten die Härte der Zemente erhöhen.

DRIAK (8) stellt 1937 in seinen physikalischen Untersuchungen fest, daß durch Zusätze von Silber, Silberzinnfeilung, Amalgam, Messing und Kupfer zu Phosphatzementen u.a. auch die Druckfestigkeit verbessert werden kann.

EFFINGER und BURKHARD (9) geben 1954 eine Apparatur zur Prüfung der Bruchfestigkeit an. Die Bruchfestigkeit wird in Abhängigkeit vom Anrührverhältnis bei Zementen mit und ohne Faserzusatz gemessen. Sie können u.a. zeigen, daß mit der Zunahme an Pulvermenge pro Flüssigkeitseinheit sich auch die Druckfestigkeit erhöht. SWARTZ, PHILLIP, CHONG (27) zeigen in einer Untersuchung über die Verformung von Zementunterfüllungen durch Amalgamkondensation, daß alle Zemente sowohl bei manueller als auch bei maschineller Amalgamkondensation dem Stopfdruck standhalten. KETTERL (17) veröffentlicht 1966 eine umfangreiche Untersuchung über Zinkphosphatzemente, in der

Druckfestigkeit und Löslichkeit in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis beschrieben wird. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die Druckfestigkeit zunimmt, die Löslichkeit abnimmt, je größer der Pulveranteil in der Mischung wird. Er stellt darüberhinaus fest, daß wesentlich mehr Pulver in die Flüssigkeit eingemischt werden kann, wenn die Anrührplatte eine möglichst kühle Temperatur aufweist. Auch MEYER (21) findet 1969 heraus, daß die Druckfestigkeit bei Silikatzementen mit Zunahme des Pulvergehaltes ansteigt, bei sehr großen Pulvermengen aber wieder abfällt. EICHNER (11) unterstreicht 1966 in seinen Untersuchungen zur Füllungstherapie mit Zementen seine Forderung nach deutlicher Angabe der Druckfestigkeit der Zementwerkstoffe.

2.4 Löslichkeit

Auch das Problem der Löslichkeit bzw. Flüssigkeitsempfindlichkeit der Zemente untersucht man schon frühzeitig. Zeitweilig wird dem Zinkoxid Kupferoxid beigelegt. Diese Zemente sollen neben ihrer größeren Festigkeit und geringeren Löslichkeit auch eine gewisse desinfizierende Wirkung haben (bei (20)). KLAUNICK (19) allerdings stellt fest, daß gerade diese desinfizierende bzw. eine bakteriostatische Wirkung auf den Anteil der Phosphorsäure zurückzuführen ist.

Die Löslichkeit der Zahnzemente wird zunächst bei einigen Silikatzementen getestet. Die Löslichkeitsuntersuchungen werden in aqua dest., Milchsäure-, Zitronensäure-, Essigsäurelösung, Wein- und Fruchtsäften geprüft. VOELKER, ROSTHJ, NAESLUND (bei (20)) und DOMIN (6) stellen eine erhöhte Löslichkeit der

Silikatzemente in sauren Lösungen fest. NORMAN, SWARTZ und PHILLIPS (24) untersuchen 1963 die Löslichkeit von einigen Zahnzementen in verdünnter Essigsäure, aqua dest. und Zitronensäure über eine Zeit von 1 und 7 Tagen. Dabei entdecken sie, daß die Löslichkeit vergleichsweise in aqua dest. am geringsten, in verdünnter Essigsäure größer, in Zitronensäure am stärksten ist. Das ließ sich schon nach dem ersten Tag, am auffälligsten aber nach dem siebenten Tag erkennen. Schon 1957 haben die gleichen Autoren (23) die Löslichkeit von Zinkphosphatzementen in Milchsäure (pH 4 u. pH 5), Essigsäure (pH 4 u. pH 5) und Zitronensäure (pH 4 u. pH 5), so wie in Amoniumhydroxid (pH 8) untersucht und eine erhöhte Löslichkeit, insbesondere bei der Zitronensäure mit einem pH 4 gegenüber aqua dest. festgestellt. Zum anderen erkennen sie, daß die Löslichkeit von Phosphatzementen in organischen Säuren größer ist als die von Silikatzementen. Aus den Arbeiten von DREYER-JØRGENSEN (7) 1963, DOLDER (5) 1957, KETTERL (16) 1961 und MEYER (21) 1969 über Silikatzementuntersuchungen ergibt sich, daß durch eine Erhöhung der Pulveranteile in der Zementmischung die Löslichkeit geringer wird. EICHNER, LAUTENSCHLAGER und VON RADNOTH (13) zeigen, daß die Löslichkeit der Zemente durch eine mathematische Gleichung zu definieren ist.

2.5 Untersuchungsmethoden

Untersuchungsmethoden, Materialprüfungen und Normenaufstellung betrieb ab 1919 das National Bureau of Standard, auf Veranlassung des US-Kriegsministeriums. Ab 1928 zeichnet dann die American Dental Association (ADA) für derlei Forschungs-

arbeiten verantwortlich. In den Spezifikationen der ADA werden die verschiedenen zahnärztlichen Materialien eingeteilt, klassifiziert und mit Normbestimmungen versehen (1).

Seit etwa 1958 gibt die Fédération Dentaire Internationale (FDI) nach und nach neun Spezifikationen für zahnärztliche Werkstoffe heraus. Sie gelten auch für Deutschland und werden 1967 in den "Zahnärztl. Mitteilungen" veröffentlicht (29). VIOHL (28) beschreibt und beurteilt die FDI-Spezifikationen so:

"1. Es wird nach bewährten wissenschaftlich einwandfreien Verfahren untersucht.

2. Die Ergebnisse sind wegen der festgelegten Versuchsanweisung mit denen anderer Veröffentlichungen untereinander vergleichbar und reproduzierbar.

3. Die Werkstoffe, die einer Spezifikation entsprechen, können in einer Liste zusammengestellt und empfohlen, Werkstoffe, die die Anforderungen nicht erfüllen, ausgesondert werden."

Die Nachteile beurteilt VIOHL (28) als nicht so gewichtig, hält sie aber für beachtenswert:

"1. Labortests sind keine klinische Prüfung. Klinische Prüfungen sind jedoch weniger genau und von vielen Faktoren beeinflusst.

2. Es kann sich auf Grund neuer klinischer und technischer Untersuchungen als notwendig erweisen, Tests abzuändern, was auch laufend geschieht."

VIOHL (28) sieht die FDI-Spezifikationen als die geeignetsten

Prüfungsvorschriften an, die es für zahnärztliche Werkstoffe gibt.

Ein auffälliger Unterschied zwischen ADA- und FDI-Spezifikationen besteht bis 1968 darin, daß die Prüfmethoden nach der FDI schon vierundzwanzig Stunden nach Entstehen des Prüfkörpers beginnen, wohingegen die ADA-Testuntersuchungen erst am siebenten Tag nach Prüfkörperherstellung vorgenommen werden. PHILLIPS, NORMAN, OLDHAM, SWARTZ (26) berichten über Druckfestigkeitsprüfungen bei vierundzwanzig Stunden alten und bei sieben Tage alten Prüfkörpern. Von den sieben getesteten Zementen hatten nur drei eine gering größere Druckfestigkeit nach sieben Tagen.

DEMME (4) konnte 1968 zeigen, daß von sechsundzwanzig im deutschen Dentalmarkt erhältlichen Zinkphosphatzementen nur sechs die Forderungen der FDI-Spezifikation erfüllen. Unter diesen waren: Harvard normal- und schnellhärtend, sowie Fixodont. Nicht erfüllt wurden die Forderungen bei Badenia Super Phos.

Eigene Untersuchungen

1 Methodik

Die Untersuchungen stützen sich ausschließlich auf Laborprüfungen. Mit Hilfe der FDI-Spezifikationen (Fédération Dentaire Internationale) ist es möglich, Materialprüfungen nach einheitlichen Richtlinien durchzuführen. In den FDI-Spezifikationen für die verschiedenen Materialien sind die jeweilige Versuchsanordnung und der Versuchsablauf für eine Materialprüfung genau festgelegt. So ergeben sich sehr gute Vergleichsmöglichkeiten der Materialien, obgleich die klinischen Verhältnisse nicht mit denen eines Labors in Einklang gebracht werden können. Diese Arbeit stützt sich auf die FDI-Spezifikation Nr.6 für Zinkphosphatzemente.

2 Vorversuche

Entsprechend der FDI-Spezifikation Nr.6 wird das Pulver auf Verunreinigungen geprüft und dann aus den einzelnen Fläschchen in eine Vierkant-Plastikflasche von 2 Liter Inhalt umgefüllt. Das Gefäß rotiert 2 Stunden lang um seine kleinere Achse mit 25 U/min. Die Flüssigkeit wird nach visueller Inspektion auf Ablagerungen und Bodensatz in eine genügend große, saubere, mit einem Glasstöpsel verschließbare Flasche entleert. Die Materialien werden bei annähernd konstanter Raumtemperatur aufbewahrt. In dem Arbeitsraum herrscht eine ständige Temperatur von 23 ± 1 °C und eine relative Feuchte von 50-55 %, die laufend mit einem Thermohygrografen kontrolliert werden kann. In diesem sogenannten Klimaraum sind alle Prüfkörper hergestellt

und alle dazugehörigen Gegenstände und Instrumente aufbewahrt worden. Eine Ausnahme bilden 3 Trockenöfen, eine Waage und ein Exsikkator, die aus Platzmangel in einem nicht klimatisierten Vorraum untergebracht sind.

Die Arbeit beginnt mit Vorversuchen zum Erlernen der vorgeschriebenen Anmischtechnik und der Herstellung der einzelnen Prüfkörper. Es folgt die Bestimmung der Standardkonsistenzen der 4 Zemente. Unter Standardkonsistenz versteht man eine Konsistenz, die gebildet wird aus einer bestimmten Menge Pulver mit $0,50 \pm 0,02$ ml Flüssigkeit und von der eine Gewichtsmenge von 0,50 ml zwischen zwei Glasplatten bei einer Gesamtbelastung von 120 g zu einer Zementscheibe mit einem Durchmesser von 30 ± 1 mm geformt wird. Der Zeitraum für dieses Geschehen soll von Mischungsbeginn an 10 Min. betragen. Der Versuch soll dreimal mit gleicher Pulvermenge durchgeführt werden, das Ergebnis muß konstant sein. Folgende Werte werden für die Standardkonsistenzen gefunden:

Fixodont normalhärtend: 1,30 g

Harvard normalhärtend : 1,20 g

Harvard schnellhärtend: 1,30 g

Badenia Super Phos : 0,70 g

Ferner wird ermittelt, welcher Pulveranteil die maximal dünnste und welcher die maximal dickste Mischung ergibt, die noch verwendbar ist. Als dünnste Konsistenz wird diejenige angesehen, die nach einer Stunde ausgehärtet ist und sich unbeschadet aus der Prüfform entfernen läßt. Eine Ausnahme bildet Badenia Super Phos, wo selbst bei Standardkonsistenz die Prüfkörper noch biegsam sind. Die dickste Konsistenz ergibt sich

von selbst. Die große Zementmenge läßt sich bei maximalem Pulveranteil nicht mehr zu einer homogenen Masse durchspateln, und die einzelnen Portionen, die in die Form gebracht werden, verbinden sich nicht mehr miteinander. Beim Ausbetten zerfällt der Prüfkörper sofort in die einzelnen Portionsstücke. In der Praxis ist die jeweilige Konsistenz, bei der hier die Versuchsreihe endet, noch gut verwendbar für Unterfüllungen, da es sich dort um sehr kleine Mengen handelt, die leichter zu verarbeiten sind.

3.3 Allgemeine Ergebnisse

Schon bei der Herstellung der ersten Serie von Prüfkörpern aller Zemente fällt auf, daß sich Fixodont, Harvard normal- und schnellhärtend ähnlich verarbeiten lassen. Das Fixodontpulver ist etwas feinkörniger und staubt leichter beim Anmischen. Anders dagegen wirkt das Badenia Super Phos-Pulver; es erscheint grobkörniger, beim Mischen der ersten Pulverportionen mit Flüssigkeit hat man den Eindruck des "Sandigen", der sich aber verliert, je mehr Pulver eingerührt wird. Die fertige Mischung hat nie den homogenen Charakter der anderen drei Zemente, das Anrühren selbst ist jedoch leicht und angenehm. Die Standardkonsistenzen der vier Zemente haben gleiche Beschaffenheit. Die Mischungen sind teigig fließend, eine Konsistenz, die zum Zementieren geeignet erscheint.

Bei Überprüfung der Angaben der Gebrauchsanweisung wird deutlich, daß es sich hier nur um eine ungefähre Anleitung handeln kann. Zinkphosphatzemente haben eine große Verarbeitungsbreite.

Je nach Verwendungszweck und persönlicher Praktik werden Konsistenzen von sämig bis stopffest verwendet. Die Verarbeitungsbereiche wie "Zementieren" und "Unterfüllung" lassen sich schwer begrenzen, insofern können auch die zu verwendenden Pulvermengen nach der Gebrauchsanweisung nur Anhaltspunkte bieten und nicht jeder Arbeitsweise eines jeden Zahnarztes gerecht werden.

3.4 Druckfestigkeit

3.4.1 Prüfkörperherstellung

Zur Herstellung der Prüfkörper, die Zylinder sein sollen, werden entsprechende zylindrische Stahlformen von 12 mm Höhe und 6 mm innerem Durchmesser verwendet. Diese Formen werden nach jeweiliger, gründlicher Säuberung im Ultraschallgerät vor jeder Versuchsreihe mit einer 3%igen Lösung von mikrokristallinem Wachs in Benzol isoliert. Das auf 0,01 g genau abgewogene Pulver wird auf einer 1,5 cm dicken Glasplatte von 15 cm Länge und 7,5 cm Breite zu einer rechteckigen Formation aufgehäuft. Die FDI-Spezifikation sieht folgende Mischungsmethode vor:

Pulvermenge	Anrührzeit in sec
1/16	10
1/16	10
1/8	10
1/4	15
1/4	15
1/4	30
	90

Demzufolge wird dieses Pulverrechteck geviertelt, das letzte Viertel halbiert und das letzte Achtel abermals halbiert. Mit einer graduierten Glasspritze wird 0,50 ml Flüssigkeit auf die raumtemperierte Glasplatte gegeben und der Anrührmodus erfolgt in der obigen Reihenfolge nach der Stoppuhr. Dabei soll die Masse über die Hälfte der Oberfläche der Platte linear kräftig und schnell gespatelt werden. Nach Beendigung des Mischens dürfen keine restlichen Pulverteilchen oder Säurerückstände verbleiben. Das entstandene Zementgemisch soll eine homogene Masse sein.

Die vorbereitete Form wird auf eine kleine Glasplatte gestellt und mit kleinen Zementportionen vorsichtig gefüllt. Es gilt, das Entstehen von unkontrollierbaren Luftblasen im Inneren des Prüfkörpers zu vermeiden. Um eine geeignete Kompression des Zementes in der Form zu erzielen, wird eine weitere Glasplatte auf die mit einem Überschuß an Zement gefüllte Prüfform gedrückt. Eine Schraubzwinge hält Glasplatten und Form zusammen. Drei Minuten nach Mischungsbeginn kommen die Formen in eine feuchte Kammer von 37 °C und 100 % relativer Luftfeuchte, wo sie eine Stunde verbleiben. Um Zementüberschüsse zu beseitigen und um planparallele Flächen zu erhalten, die einen rechten Winkel zur Zylinderachse bilden, werden die Zylinderenden mit Siliziumkarbid-Pulver von 70 µm und Wasser auf einer Glasplatte plangeschliffen. Die Form mit dem Prüfkörper wird linear hin und her geschoben, nach einigen Strichen erfolgt eine Vierteldrehung der Form. Dies erfolgt so lange, bis die Fläche absolut sauber und frei von Zementpreßfahnen ist. Nachdem die Prüfkörper mit

Hilfe einer kleinen Schraubpresse aus den Formen herausgedrückt worden sind, kommen sie in ein Gefäß mit destilliertem Wasser und werden für 23 Stunden in einem Wärmeofen mit 37°C belassen. Nach 24 Stunden von Mischungsbeginn an beginnt die Druckfestigkeitsprüfung.

3.4.2 Druckfestigkeitsprüfung

Die Druckfestigkeitsprüfung erfolgt an der Universalprüfmaschine vom Typ Instron TT - BM 2500 kp max. Das Kraftmeß-System dieses Gerätes benutzt auswechselbare Kraftmeßdosen zur Anzeige und Registrierung der Probenbelastung. Durch elektrische Dehnungsmeßstreifen in den Dosen werden elektrische Widerstände verändert, die der Kraftänderung entsprechen. Diese Kraftänderung wird von der Schreibungsfeder eines Schnellschreibers aufgezeichnet. Die Kraftmessung erfolgt direkt durch eine elektronische Tastvorrichtung ohne Verwendung mechanischer Hebel, Gewichte oder Pendel. Jede Kraftmeßdose der Prüfmaschine bietet eine Reihe von Belastungsbereichen mit vollem Skalenausschlag. Die hier benutzte Meßdose läßt eine maximale Prüfkraft von 5000 kp zu. Die Traverse, die von zwei Spindeln angetrieben wird und deren Geschwindigkeit stufenlos reguliert werden kann, kann einen Druck bzw. Zug von 2500 kp erzeugen. Die Traversengeschwindigkeit 0,2 mm/min entspricht einer in der Spezifikation vorgeschriebenen steigenden Belastung von 225 kp/min.

Vor dem Zerdrücken in der Universalprüfmaschine wird der Durchmesser des Prüfkörpers mittels einer Mikrometerschraube

gemessen. Die Werte schwanken außer bei Badenia Super Phos zwischen 5,91 mm und 6,05 mm. Der Durchschnittswert der dünnen Mischungen liegt bei 5,98 mm, der der dicken Mischungen bei 6,00 mm. Badenia Super Phos zeigt bei dünnen Mischungen den Durchschnittswert 6,07 mm, bei dicken Mischungen den Wert 6,02 mm. Diese Werte werden später bei der Umrechnung der Bruchlast auf den Prüfkörper in kp/cm^2 miteinbezogen. Allgemein ist auffällig, daß die Prüfkörper der dünnen Mischungen nach dem 23-stündigen Aufenthalt in destilliertem Wasser Zersetzungerscheinungen an der Oberfläche aufweisen. Die mit Bleistift aufgemalten Zahlen zur fortlaufenden Nummerierung aller Prüfkörper sind teilweise völlig verschwunden oder fast unlesbar, die Oberfläche des Prüfkörpers ist rau und porös, in dem Behälter findet sich ein starker Bodensatz. Diese Erscheinungen schwächen sich mit zunehmendem Pulveranteil der Mischungen immer mehr ab. Die Standardkonsistenzen außer bei Badenia Super Phos ergeben bereits glatte Prüfkörper, und ein Bodensatz ist nicht mehr sichtbar.

Badenia Super Phos unterscheidet sich von den übrigen Zementen schon während des Ausbettens der Prüfkörper aus den Formen. Alle Prüfkörper von Harvard schnellhärtend, Harvard normalhärtend und Fixodont normalhärtend sind nach dem Herausdrücken aus den Formen (also eine Stunde nach Mischungsbeginn) hart und haben eine glatte Oberfläche. Badenia Super Phos zeigt folgende Erscheinungen:

nach 1 Stunde Aufenthalt in der feuchten Kammer findet sich bei dünnen Mischungen zwischen Prüfkörper und Form ein sichtbarer Spalt. Infolge dieser Schrumpfung des Zementes läßt

sich der Prüfkörper leicht aus der Form herausdrücken, obgleich, wie sich dann zeigt, er noch biegsam ist und eine klebrige Oberfläche hat. Bei einer bestimmten Mischung, nämlich 0,9 g/0,5 ml können die Prüfkörper nicht aus den Formen entfernt werden. Sie weisen keinen sichtbaren Spalt mehr auf. Alle Prüfkörper hinterlassen beim Herausdrücken Rückstände in den Formen, die Oberflächen sind lädiert und klebrig, die Prüfkörper sind biegsam und lassen sich leicht zusammendrücken und zerkrümeln. Die Versuchsreihe wird mit gleichem Ergebnis wiederholt. Alle Prüfkörper sind nicht verwertbar.

Die nächste Mischung 1,1 g/0,5 ml zeigt auch keine sichtbaren Schrumpfungerscheinungen. Hier sind die Prüfkörper aber nach einer Stunde ausgehärtet und lassen sich gut aus den Formen entfernen. Bei dann folgenden Mischungen mit mehr als 1,1 g/0,5 ml zeigt sich wieder Kontraktion und Spaltbildung zwischen Form und Zement. Nach 23-stündigem Aufenthalt in destilliertem Wasser hinterlassen selbst die dicken Mischungen Kristallabsonderungen an der Oberfläche und leichten Bodensatz. Bei dünnen Mischungen haben die Prüfkörper Ausblühungen von 1-2 mm Durchmesser, die sich besonders störend an den Planflächen des Prüfkörpers auswirken. Der Bodensatz ist beträchtlich.

Zum Zerdrücken des Prüfkörpers wird dieser in einen Druckkäfig auf eine plane Fläche gestellt und ein planparalleler Stempel auf den Prüfkörper gebracht. Der Stempel hat eine feste Führung in der Form und überragt dieselbe an Höhe. Die Probe wird über den Stempel durch die Traversenbewegung belastet.

Auf die in der Spezifikation vorgeschriebenen Löschpapierstückchen an den Enden des Prüfkörpers zum Feuchthalten des Zementes und zum Ausgleich von Unebenheiten kann verzichtet werden, da der geschliffene Prüfkörper zwischen planparallele Flächen gedrückt wird. Der Prüfkörper wird nun in der Prüfmaschine einer steigenden Belastung von 225 kg/min ausgesetzt, was gleichzeitig graphisch dargestellt wird. Die Belastungsgeschwindigkeit erreicht man mit einer Traversengeschwindigkeit von 0,2 mm/min.

Die Zertrümmerung der Prüfkörper ergibt bei festen Mischungen immer wieder die gleichen charakteristischen Bruchstücke, nämlich einen oberen und einen unteren Kegel, deren Spitzen sich in der Mitte treffen. Die dünnen Mischungen sowie auch die meisten von Badenia Super Phos weisen nur vertikale Sprünge auf oder zerbrechen in Stücke parallel zur Längsachse. Die ermittelte Bruchlast in kp wird umgerechnet in die Druckfestigkeit kp/cm^2 . Das arithmetische Mittel der Werte von 5 Prüfkörpern ergibt den Druckfestigkeitswert für eine Zementmischung eines bestimmten Pulver-Flüssigkeits-Verhältnisses. Es werden entgegen der Spezifikation alle fünf Messungen verwertet.

.3 Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung

Die graphische Darstellung Abb. 1 zeigt die Ergebnisse. Mit einem zunehmenden Pulveranteil von 0,2 g steigen alle Kurven kontinuierlich an. Die Badenia Super Phos-Kurve verläuft weniger steil und endet im Bereich der vorgeschriebenen Minimal-

Druckfestigkeit

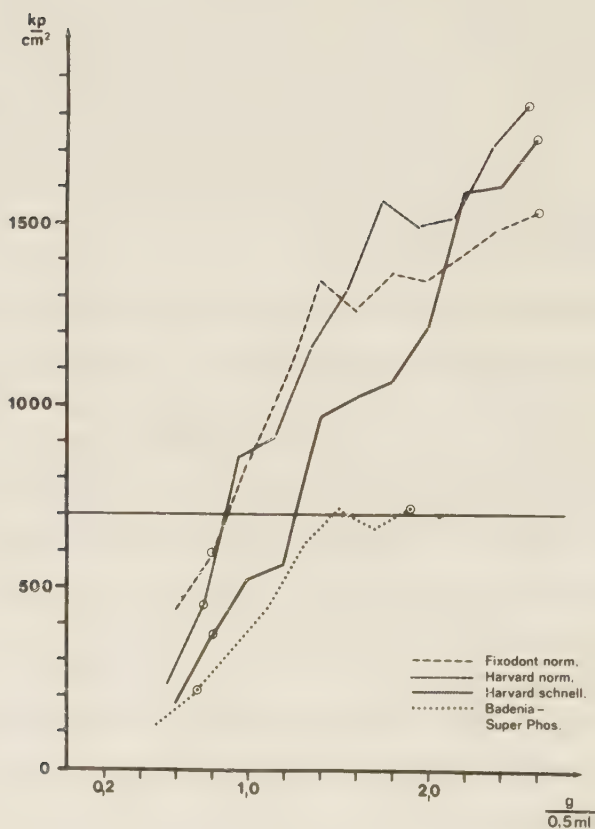


Abb. 1

Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis (Mindestanforderung nach FDI-Spezifikation Nr.6 : 700 kp/cm^2)

o----o = Bereich der klinisch verwendbaren Konsistenzen (Minimal- und Maximalwert)

werte der Spezifikation, d.h. sie erreicht erst bei maximalen Pulvermengen die Mindestforderung von 700 kp/cm^2 , während die drei übrigen bei maximaler Pulvermenge weit über dem Minimalwert von 700 kp/cm^2 liegen. Im oberen Bereich zeigen alle Kurven geringe Schwankungen, doch bleibt der Eindruck des stetigen Anstiegs erhalten. Maximale Pulvermenge ergibt maximale Druckfestigkeit.

3.5 Löslichkeit

3.5.1 Prüfkörperherstellung

Im allgemeinen entspricht die Prüfkörperherstellung bei den Löslichkeitsversuchen derjenigen der Druckfestigkeitsversuche. Für eine Versuchsreihe einer bestimmten Pulver-Flüssigkeits-Mischung werden 4 Prüfkörper benötigt. Die Formen stellen rostfreie Stahlringe dar von 1,5 mm Höhe und einem inneren Durchmesser von 20 mm. Sie sind geschlitzt. Vor dem Einbringen des Zementes in die Form wird diese mit einem 0,3 mm starken Draht von außen in Richtung ihres Umfanges fest umwickelt, um den Spalt zu schließen. Die Form liegt auf einer Polyäthylenfolie und diese auf einer Glasplatte. Nachdem der Ring mit Zement gefüllt ist, wird ein vorher auf 0,1 mg abgewogener Stahldraht von 0,15 mm Stärke und 10 cm Länge in den weichen Zement gedrückt. Polyäthylenfolie und eine Glasplatte werden darauf gelegt, und alles, von einer Schraubzwinge zusammengehalten, kommt für eine Stunde in die feuchte Kammer von 37°C und 100 % relativer Luftfeuchte. Nach Lösen des die Form zusammenhaltenden Drahtes kann mit einem flachen spitzen Instrument der Ring in dem frei werdenden Spalt aufgedehnt und der Prüfkörper herausge-

drückt werden. Der Prüfkörper hat nun die Gestalt einer mittelgroßen Münze und hängt an dem oben genannten Stahldraht. Bei dünnen Mischungen ist das Ausbetten der Prüfkörper sehr einfach, da diese kontrahieren. Zwischen Form und Zement befindet sich ein sichtbarer Spalt. Mit zunehmendem Pulveranteil wird das Ausbetten immer schwieriger, da die Kontraktion geringer und die Friktion an der Prüfform größer wird. Eine Ausnahme macht Badenia Super Phos. Die dünnen Mischungen sind nach einer Stunde noch weich und klebrig, Rückstände bleiben in der Form hängen. Hier sind es die festen Mischungen, die schrumpfen und Spaltbildungen zeigen.

3.5.2 Löslichkeitsprüfung

Für die Löslichkeitsprüfung werden Wägegläser von 50 ml Inhalt verwendet. Bei Durchführung von Doppeltests sind zwei Gläser für eine Mischung eines bestimmten Pulver-Flüssigkeits-Verhältnisses nötig. Ein Glas wird mit zwei Prüfkörpern beschickt. Die zu verwendenden Gläser werden zunächst gründlich gereinigt und mit destilliertem Wasser und Aceton gespült, um jegliche Rückstände auf dem Glas zu beseitigen. Dann kommen sie in den Trockenofen, wo sie bei 150 °C bis zur Gewichtskonstanz trocknen.

Die FDI-Spezifikation fordert, daß die Gewichtsbestimmungen so lange zu wiederholen sind, bis der Gewichtsverlust eines jeden Gläschens nicht mehr als 0,5 mg in 24 Stunden beträgt. Nach jeweils 24-stündigem Aufenthalt im Trockenofen werden die Gläser mit Hilfe einer Tiegelzange in einen Exsikkator

gestellt, um dort während 1 Stunde auf Raumtemperatur abzukühlen. Die Gläser dürfen grundsätzlich nicht mit den Händen berührt werden. Um Fett und Schweißrückstände zu vermeiden, sind sie immer nur mit der Tiegellange zu transportieren. Dann erfolgt die Wägung mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Anschließend kommen sie sofort wieder für 24 Stunden in den Trockenofen. Die Gläser einer Versuchsreihe werden mindestens 5mal gewogen, bei unbeständigem Wetter öfter (siehe weiter unten). Der niedrigste Wert war das Ausgangsgewicht des Glases. Ist dieses ermittelt, so kann die Prüfkörperherstellung beginnen. Die Prüfkörper werden paarweise in je ein Glas so eingebracht, daß sie frei im destillierten Wasser hängen, welches zu 50 ml eingefüllt wird, nachdem Glas und Prüfkörper vorher gewogen worden sind. Die Gläser kommen dann mit Deckeln versehen in einen Brutschrank von 37 °C. Nach 23 Stunden werden die Prüfkörper aus den Gläsern entfernt. In einem Trockenofen von knapp 100 °C wird das Wasser verdampft. In den meisten Fällen hat sich am Boden des Glases ein sichtbarer Rückstand des aus den Zementprüfkörpern herausgelösten Anteils niedergesetzt. Die Gläser samt Rückstand werden anschließend bei 150 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es erfolgt erneut ein mindestens fünfmaliges Wiegen in bereits erwähnter Weise. Wie bei MEYER (21) ergibt sich auch hier in den ersten Versuchsreihen, daß in den ersten Tagen die Werte der Wägungen abfallen, um plötzlich wieder anzusteigen.

Es kann beobachtet werden, daß eine Beziehung zur allgemeinen Wetterlage besteht. Wie anfangs erwähnt, stehen die drei

Trockenöfen, der Exsikkator und die Waage nicht im Klimaraum. Die auf 150 °C erhitzten Gläser werden ca. 3 Meter durch den Raum zum Exsikkator getragen und sind sowohl auf dem Wege als auch zunächst im Exsikkator selbst einem allgemein unterschiedlichen Luftdruck und unterschiedlicher Luftfeuchte ausgesetzt. Wegen der offensichtlichen Wetterabhängigkeit wird an der Wand über der Waage ein Hygrometer befestigt, und es zeigen sich Schwankungen der Luftfeuchte bis zu 10 %. Die Beziehungen zwischen Außentemperatur, Luftfeuchte und Gewichtsverhalten sind nicht im Einzelnen untersucht worden. Trotz einiger Schwankungen kann aber gesagt werden, daß höhere Luftfeuchte größeres Gewicht der Gläser zur Folge hat. Bereits die Differenz von 3 % Luftfeuchte ergibt eine Gewichtsschwankung von $\pm 0,5$ bis 0,8 mg. Es stellt sich heraus, daß zur Zeit des Versuchsablaufs (Mai, Juni, Juli, August) der niedrigste Wert der Luftfeuchte bei 47 % liegt. Es kann nach dieser Erkenntnis von vornherein eine Auswahl der Tage des Wägens getroffen werden. Bei 50 % Luftfeuchte wird eine Wägung unterlassen, da sie unverwertbare Resultate ergibt, und ein anderer Tag wird gewählt. Daraus geht hervor, daß das Wägen nicht immer an 5 aufeinanderfolgenden Tagen möglich sein kann, sondern sich bis zu zwei Wochen erstreckt.

Bei allen Zementen außer bei Badenia Super Phos ist der Gewichtsverlust während des 5tägigen Wägens 0,5-1,5 mg. Bei Badenia Super Phos ist der Gewichtsverlust 3,5-5,5 mg. Die Rückstände in den Gläsern sind unvergleichlich größer als bei allen anderen Zementen.

Die Löslichkeit in Prozent läßt sich aus dem Anfangsgewicht

des Glases (B), dem Endgewicht des Glases (C) und aus dem Gewicht der Prüfkörper (A) errechnen: $\frac{C-B}{A} \times 100$. Es wird der Durchschnitt der beiden Werte der Doppeltests angegeben.

3.5.3 Ergebnis der Löslichkeitsprüfung

Wie Abb. 2 deutlich macht, nimmt die Löslichkeit mit steigendem Pulveranteil ab. Die Löslichkeiten von Harvard normal- und schnellhärtend und von Fixodont liegen etwa in denselben Meßbereichen. Lediglich in den dünnsten Mischungen unterscheiden sie sich erheblich. Die Löslichkeitskurven fallen nach anfänglich sehr hohen Werten bei sehr dünnen Mischungen steil ab, um sich dann von den Punkten der Standardkonsistenzen an langsam der Nulllinie zu nähern. Im Bereich, der den praxisüblichen Mischungen entspricht, erreichen die Kurven den Wert von 0,2 Gew.-%, den die Spezifikation als Minimum fordert. Bei Standardkonsistenz liegen alle diese drei Zemente bereits unter der Minimalforderung, und die Kurven verlaufen weiterhin asymptotisch zur Nulllinie. Badenia Super Phos liegt völlig außerhalb des Meßbereichs der anderen drei Zemente. Die Kurve hat zwar einen steilen Verlauf nach unten, die Löslichkeit nimmt also mit zunehmendem Pulveranteil rapide ab, jedoch wird auch bei dem größtmöglichen Pulveranteil die Forderung der FDI-Spezifikation bei weitem nicht erreicht.

Löslichkeit

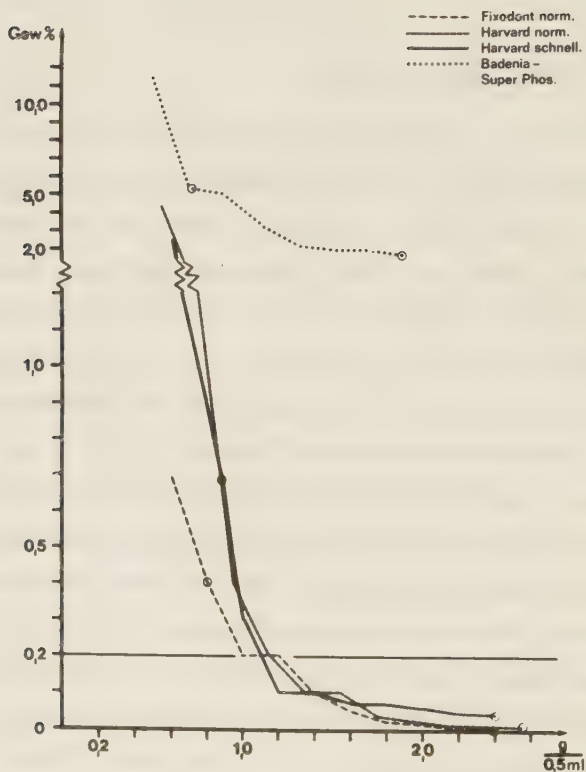


Abb. 2

Löslichkeit in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis (Zulässiger Höchstwert nach FDI-Spezifikation Nr.6: 0,2 Gew.-%)

o-----o = Bereich der klinisch verwendbaren Konsistenzen (Minimal- und Maximalwert)

4. Diskussion

4.1 Druckfestigkeit

In Abb. 1 macht die graphische Darstellung deutlich, daß die Druckfestigkeit mit zunehmendem Pulveranteil ansteigt. Der Anstieg des unteren Teils einer Druckfestigkeitskurve ist steiler als der des oberen Kurvendrittels, was auch für den Kurvenverlauf der Silikatzemente bei MEYER (21) charakteristisch und noch augenfälliger ist. Bei MEYER (21) scheint die Kurve im Bereich der Maximalwerte sogar zu verharren und fällt dann bei einem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis ab, bei dem die Druckfestigkeit der Phosphatzemente weiter ansteigt. Die graphische Darstellung Abb. 7 macht das sehr deutlich, wenngleich die Kurven der Silikatzemente etwas verzeichnet sind, bedingt durch die Flüssigkeitsmenge von 0,4 ml, die stets im Gegensatz zu 0,5 ml bei den Phosphatzementen verwendet wird. Die Differenz von 0,1 ml verursacht, daß die Kurven der Silikatzemente in Richtung der Abszisse komprimiert erscheinen. Wie bei MEYER (21) finden sich auch hier besonders im oberen Teil der Kurve Unregelmäßigkeiten. Eine Erklärung gibt KLEINSORGEN (18) mit dem Begriff des "persönlichen Momentes", was bei MEYER ausführlich dargelegt wird und was auch hier als ein Grund für den unregelmäßigen Kurvenverlauf angesehen werden kann. Ein weiterer Grund dürfte darin zu sehen sein, daß im unteren Bereich, also bei niedrigem Pulveranteil, die Kurve einen steileren Anstieg als im oberen Anteil hat. Bei steigendem Pulveranteil um 0,2 g erhöht sich die Druckfestigkeit im Bereich der dünnen Mischungen um $300-500 \text{ kp/cm}^2$, bei festen Konsistenzen nur noch um $100-200 \text{ kp/cm}^2$. Wird ein Durchschnittswert von

fünf Prüfkörpern durch starke Abweichungen eines einzelnen um z.B. 100 kp/cm^2 beeinflusst, so wird in dem flacheren Teil der Kurve für den Mittelwert eine Zacke im Vergleich zu den benachbarten Mittelwerten entstehen, während sich im steileren Teil der Kurve dieser Punkt lediglich als Delle im Kurvenverlauf markieren würde.

Im Gegensatz zu den Silikatzementen kommt es nicht zum Kurvenabfall bei extrem dicken Mischungen. Die Kurve endet mit dem höchsten Punkt. Es könnte angenommen werden, daß die Druckfestigkeit mit noch höherem Pulveranteil noch weiter steigen würde. Es ist aber in diesem Verfahren praktisch nicht mehr möglich, größere Pulvermengen zu verarbeiten. Beim Einfüllen des eben angerührten Zementes in die Prüfform binden die einzelnen Portionen so schnell ab, daß der Prüfkörper beim Ausbetten nach einer Stunde sofort in mehrere Teile zerfällt. Dennoch hat man beim Anrühren mit maximaler Pulvermenge optisch den Eindruck, die Zementmasse sei homogen und noch gut verarbeitbar. Entsprechend zu diesen Ergebnissen stellt WELKER (32) den Einfluß der anzumischenden Menge Zementes auf das Abbindeverhalten fest. Bei doppelter Menge eines bestimmten Pulver-Flüssigkeits-Verhältnisses kommt es zu so schneller Erstarrung, daß keine Verarbeitung mehr möglich ist. In der Praxis, wo gerade bei festen Mischungen für Unterfüllungen sehr viel kleinere Mengen verwendet werden, kann es durchaus sein, daß noch festere Mischungen verarbeitet werden als diejenige, mit der diese Untersuchung endet.

KETTERL (17) veröffentlicht Untersuchungen über Druckfestigkeit in Abhängigkeit sowohl vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

als auch von der Anspateltemperatur, wobei eine verarbeitbare Konsistenz nur bis zu einem Pulveranteil von 1,4 g pro 0,5 ml bei 21 °C bzw. 1,1 g pro 0,5 ml bei 24° Celsius ermöglicht wird. Die bei KETTERL ermittelte Standardkonsistenz des verwendeten Zementes liegt bei 1,2 g. Da die Standardkonsistenz von teigigfließender Beschaffenheit ist, verwundert es, daß bei sogenannter Zimmertemperatur die Zementmasse bereits unterhalb der Standardkonsistenz keine verarbeitbare Mischung mehr ergibt und die gesamte Versuchsreihe bei 1,4 g endet. Die bei KETTERL (17) angegebene Temperatur beträgt im Höchstfall 24° Celsius. Für diese Untersuchungen hat eine konstante Temperatur von $23 \pm 1^\circ$ Celsius bestanden, und es werden noch homogene Mischungen bei Pulver-Flüssigkeits-Verhältnissen von 2,4 g pro 0,5 ml erzielt. Da die Verarbeitungsbreite von Zinkphosphatzementen sehr groß ist und sich die Verarbeitungsmöglichkeit keineswegs nur um die Standardkonsistenz bewegt, ist es interessant, die Druckfestigkeitswerte auch in den Bereichen der sehr festen Mischungen zu prüfen. Die Ergebnisse KETTERLS zeigen eine grafische Darstellung, die den hier aufgeführten Diagrammen entspricht, allerdings liegen die gefundenen Druckfestigkeitswerte beträchtlich unter denen dieser Versuchsreihen. Die Druckfestigkeitskurve bei KETTERL (17) hat bis auf einige Abweichungen einen gleichmäßigen Anstieg, wie dies im unteren Verlauf der hier aufgezeigten Kurven ebenso der Fall ist. Die unterschiedlichen Ergebnisse dieser beiden vergleichbaren Arbeiten mögen darauf zurückzuführen sein, daß andere Zemente anderer Hersteller verwendet werden. CRAMER und RIETHE (3) finden nämlich in der Standardkonsistenz ebenfalls

von Harvard normal- und schnellhärtend sowie Fixodont normalhärtend annähernd dieselben Druckfestigkeitswerte, wie sie hier ermittelt werden, obgleich die Druckfestigkeitsprüfung bei CRAMER und RIETHE erst nach siebentägiger Lagerung der Prüfkörper vorgenommen wird. Daß die Qualität in Bezug auf Festigkeit bei sieben Tage alten und bei vierundzwanzig Stunden alten Prüfkörpern nur sehr geringe Unterschiede aufweist, bestätigen jedoch PHILLIPS, NORMAN, OLDHAM und SWARTZ (26). Von sieben Zementen hatten nur drei eine gering größere Druckfestigkeit nach sieben Tagen.

Für die Praxis ergibt sich aus dieser Versuchsreihe, daß selbst Konsistenzen im Bereich der dünnen Mischungen sehr schnell zu brauchbarem Material werden, welches die Forderung der Spezifikation (700 kp/cm^2) erfüllt. Denn mit Ausnahme von Badenia Super Phos werden alle drei Zemente der Spezifikation schon unterhalb der Standardkonsistenz gerecht, besonders gilt dies für Fixodont und Harvard normalhärtend. Daß auch sehr dünne Mischungen noch Anspruch auf eine ausreichende Druckfestigkeit haben und vom Standpunkt der Festigkeit gesehen Verwendung finden können, bestätigen SWARTZ, PHILLIPS, CHONG (27) in einer Untersuchung über die Verformung von Zement-Unterfüllungen durch Amalgamkondensation, wo alle Zemente sowohl bei manueller als auch bei maschineller Amalgamkondensation dem Stopfdruck standhalten und nicht verformt werden.

Der Einmischbarkeit des Pulvers im Bereich der dicken Mischungen sind allein Grenzen gesetzt durch die Vermischbarkeit des Zementes selbst. Solange sich eine dicke Zementmasse noch ver-

streichen läßt und einen homogenen Eindruck hinterläßt, wird sie einen Druckfestigkeitswert im obersten Bereich haben.

4.2 Löslichkeit

Abb. 2 zeigt die Darstellung der Löslichkeitswerte. Im Gegensatz zur Druckfestigkeit nimmt die Löslichkeit mit zunehmenden Pulveranteilen ab. Alle Kurven zeigen einen sehr steilen Abfall im Bereich der dünnen Mischungen bis etwa zur Standardkonsistenz. Fixodont, Harvard normal- und schnellhärtend liegen in ihren Standardkonsistenzen bereits unterhalb der Spezifikationsforderung (0,2 Gew.-%) und nähern sich von da an asymptotisch der Null-Linie. Badenia Super Phos verläuft vom Punkt der Standardkonsistenz weiter steil nach unten, trifft aber lange nicht auf den maximal zulässigen Löslichkeitswert der Spezifikation. Die Kurven zeigen ein sehr ähnliches Bild wie die der Silikatzemente bei MEYER (21). Der Vergleich macht deutlich (Abb. 8), daß die Löslichkeit der Zinkphosphatzemente erheblich geringer ist als die der Silikatzemente. An dieser Stelle scheint es angezeigt, darauf hinzuweisen, daß der positive Eindruck, den die Phosphatzemente im Vergleich zu den Silikatzementen in der Frage ihrer Löslichkeit erwecken, täuscht. Denn diese geringere Löslichkeit liegt nur im Flüssigkeitsmedium aqua dest. vor. Hier muß auf die Arbeit von NORMAN, SWARTZ, PHILLIPS (23) hingewiesen werden, die klar herausstellt, daß Phosphatzemente in organischen Säuren, die dem Flüssigkeitsmilieu der Mundhöhle weitaus näherkommen als aqua dest., eine größere Löslichkeit aufweisen als Silikatzemente. Auch Abb. 8 zeigt, daß der Konsistenzbereich für optimale

Zementmischungen bei Silikatzementen eng umrissen ist, die Kurven haben alle einen tiefsten Punkt. Abweichend von diesem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis mit niedrigster Löslichkeit bedingt eine Verminderung der Pulvermenge um 0,2 g eine Zunahme der Löslichkeit um ca. 0,1 Gew.-%. Die Phosphatzemente zeigen über eine Distanz von 0,6 g im letzten Teil der Kurve einen nahezu geradlinigen, horizontalen Verlauf. Das bedeutet, daß der Konsistenzbereich, in dem optimale Ergebnisse erzielt werden, relativ groß ist.

Da die Löslichkeit bei Mischungen kurz unterhalb der Standardkonsistenz sehr stark ansteigt, bleibt die Forderung, man solle den Zement so dick wie möglich anmischen, weiterhin bestehen im Gegensatz zur Festigkeit, wo auch bei weniger festen Mischungen höhere Druckfestigkeitswerte erreicht werden. FAIRHURST, RYGE, SAVIGNAC (14) sind der Ansicht, man sollte die individuelle Breite der Verarbeitbarkeit der Phosphatzemente einschränken, indem man Tabletten oder Kapseln in den Handel bringe, die bestimmte einheitliche Konsistenzen hätten. Andererseits muß man berücksichtigen, daß wohl eine einzelne Krone oder ein Inlay mit einer Mischung von Standardkonsistenz zementiert werden kann, aber sicher nicht eine mehrgliedrige Brücke. Besonders Abb. 3 macht deutlich, daß sich bei Verwendung eines dünneren nur wenig von der Standardkonsistenz abweichenden Zementgemisches die Löslichkeit stark erhöht. Gerade der Punkt der Standardkonsistenz stellt bei der grafischen Darstellung der Löslichkeit einen Knickpunkt dar, von dem aus die Löslichkeit in Richtung der dünnen Mischungen enorm ansteigt und in Richtung der dicken Mischungen stark abfällt. Die Forde-

nung nach einer dünneren Konsistenz mit geringerer Löslichkeit bleibt also bestehen, wenn man nicht zu anderen Materialien greifen will.

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte der Löslichkeit von Zinkphosphatzementen entsprechen den Ergebnissen von CRAMER und RIETHE (3). Die Löslichkeiten von Harvard normal- und schnellhärtend und von Fixodont in Standardkonsistenz stimmen annähernd mit denen dieser Untersuchung überein, obgleich die Untersuchungsmethoden nicht identisch sind. Bei jenen wurde nach siebentägiger Lagerung, hier nach vierundzwanzigstündiger Lagerung der Prüfkörper in destilliertem Wasser geprüft. Daß die Ergebnisse bei Löslichkeitsprüfungen von einem Tag und sieben Tage alten Prüfkörpern erheblich differieren (im Gegensatz zur Druckfestigkeitsprüfung), beweisen NORMAN, SWARTZ und PHILLIPS (24). Nach sieben Tagen war je nach Fabrikat die drei- bis fünffache Menge des nach einem Tag gelösten Zementes gemessen worden.

Ein ähnlicher Kurvenverlauf findet sich auch bei BINUS und BUSKE (2), wo allerdings die gefundenen Werte der Löslichkeit wesentlich höher liegen als hier, und bei FAIRHURST, RYGE, SAVIGHAC (14), wo die Breite des Untersuchungsfeldes wesentlich geringer ist.

Werden Löslichkeits- und Druckfestigkeitskurven für jeden einzelnen Zement (Abb. 3 bis 6) miteinander verglichen, ist festzustellen, daß die optimalen Werte bei beiden Kurven in demselben Bereich zu finden sind, nämlich bei höchstem Pulveranteil. Diese Feststellung steht im Gegensatz zu den Silikat-

zementen, wo die optimalen Werte für die Druckfestigkeit und Löslichkeit nicht bei jeweils gleichem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis liegen. Es gilt also für Zinkphosphatzemente immer maximale Pulvermengen zu verarbeiten, um einerseits eine große Druckfestigkeit, andererseits eine geringe Löslichkeit zu erzielen.

Harvard normalhärtend

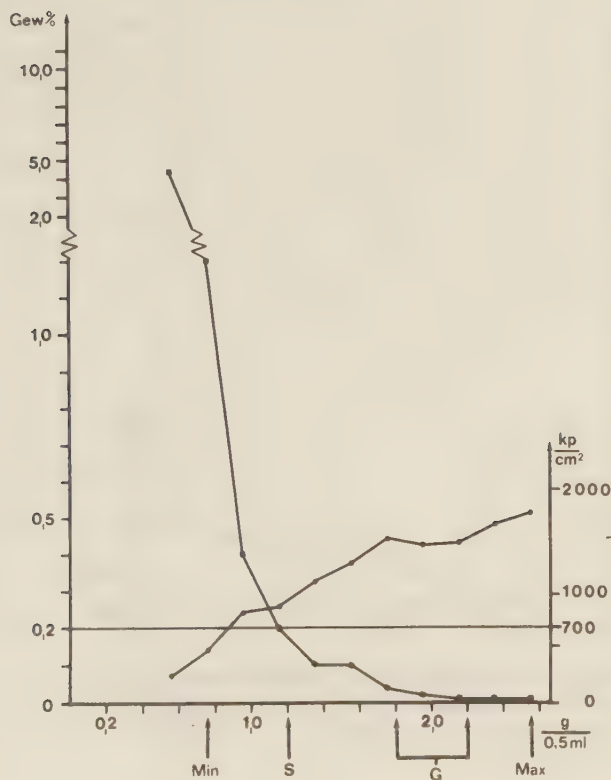


Abb. 3

Druckfestigkeit (●—●) und Löslichkeit (—■—) von Harvard normalhärtend in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

- Min = minimale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dünne Konsistenz
- S = Pulvermenge für Standardkonsistenz
- G = Pulvermenge nach Gebrauchsanweisung
- Max = maximale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dicke Konsistenz

Fixodont normalhärtend

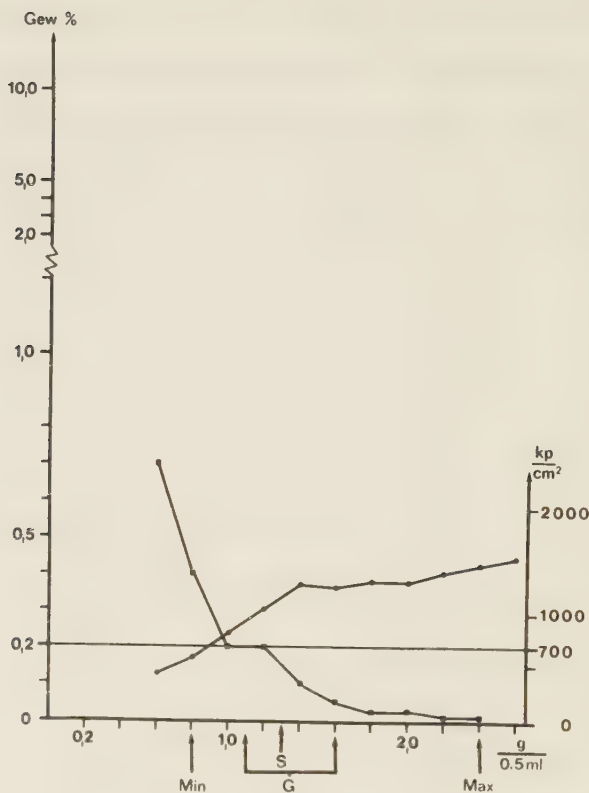


Abb. 4

Druckfestigkeit (●—●) und Löslichkeit (■—■) von Fixodont normalhärtend in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

- Min = minimale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dünne Konsistenz
- S = Pulvermenge für Standardkonsistenz
- G = Pulvermenge nach Gebrauchsanweisung
- Max = maximale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dicke Konsistenz

Harvard schnellhärtend

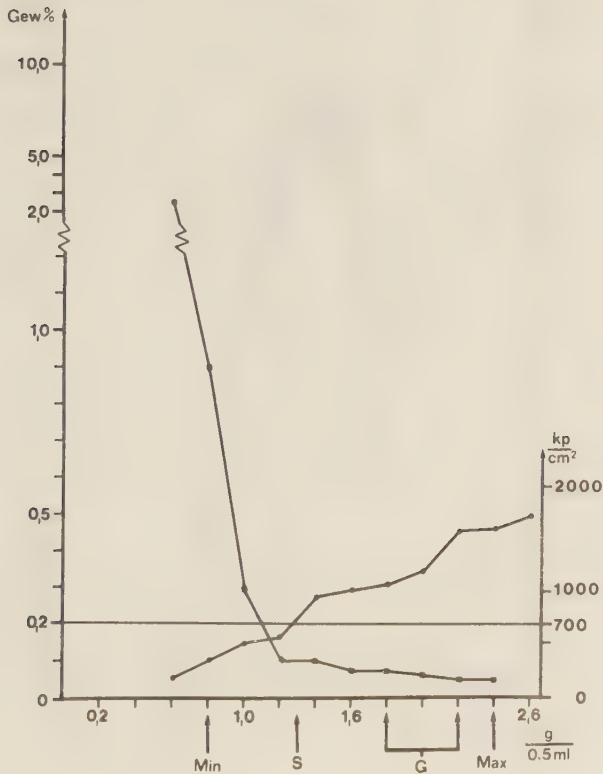


Abb. 5

Druckfestigkeit (—●—) und Löslichkeit (---●---) von Harvard schnellhärtend in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

- Min = minimale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dünne Konsistenz
- S = Pulvermenge für Standardkonsistenz
- G = Pulvermenge nach Gebrauchsanweisung
- Max = maximale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dicke Konsistenz

Badenia Super Phos.

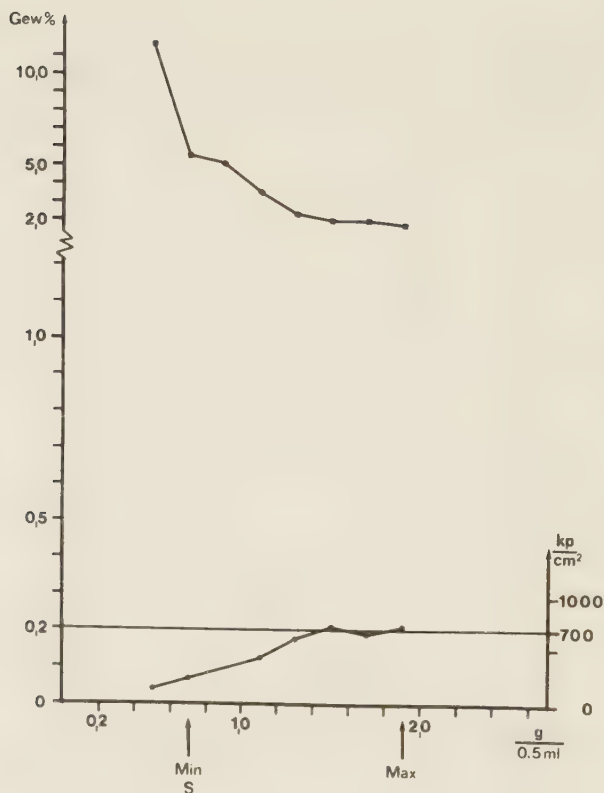


Abb. 6

Druckfestigkeit (●—●) und Löslichkeit (■—■) von Badenia Super Phos in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis

- Min = minimale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dünne Konsistenz
- S = Pulvermenge für Standardkonsistenz
- Max = maximale Pulvermenge für klinisch noch verwendbare dicke Konsistenz

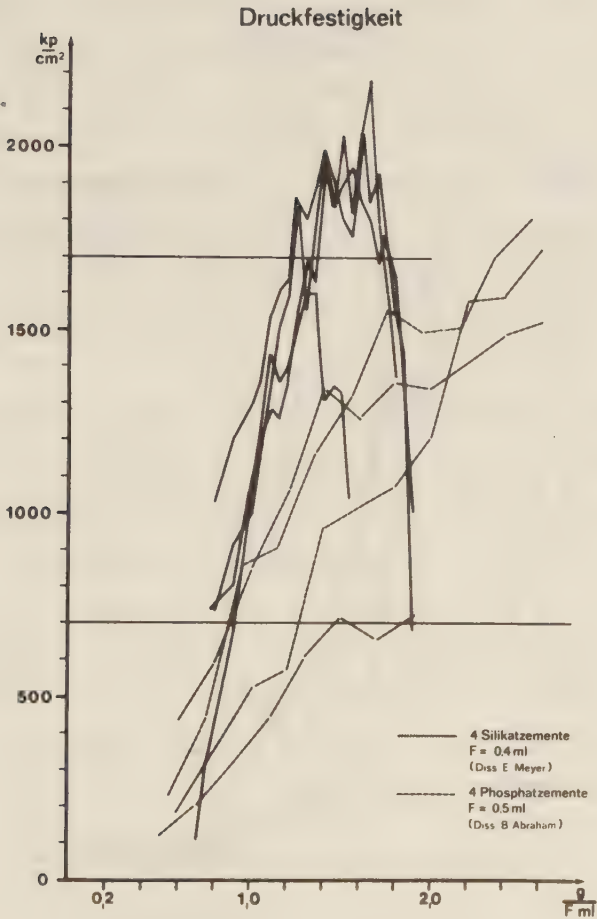


Abb. 7

Druckfestigkeit
in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis
von 4 Silikatzeementen und von 4 Phosphatzementen

Löslichkeit

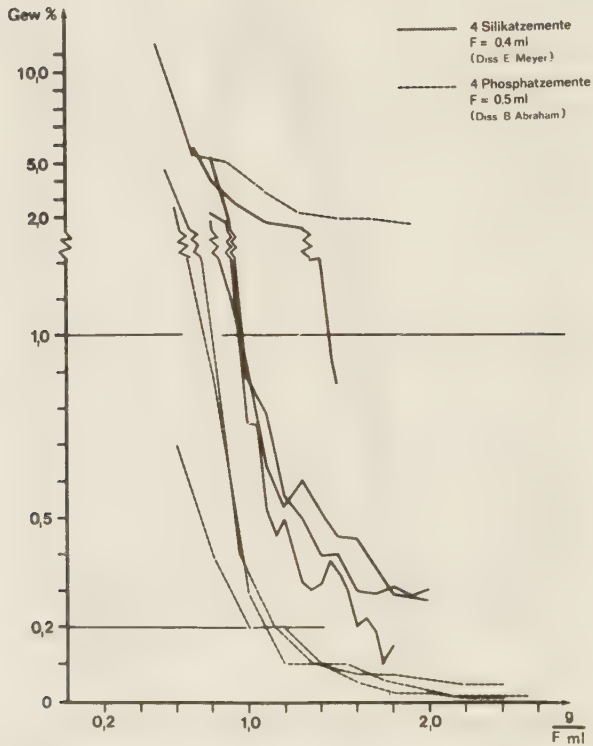


Abb. 8

Löslichkeit
in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis
von 4 Silikatzeementen und von 4 Phosphatzementen

5. Klinische Hinweise

Zinkphosphatzemente werden im wesentlichen zu zwei Zwecken verwendet: einmal zum Befestigen von Kronen-, Brückenarbeiten und Gußfüllungen, zum anderen als Aufbau- und Unterfüllungsmaterial in der Füllungstherapie. Besonders für Unterlagen von Deckfüllungen ist es wünschenswert, durch einen hohen Pulveranteil pro Flüssigkeitseinheit eine erhöhte Druckfestigkeit zu erzielen. Es empfiehlt sich also, eine maximal dicke, eben noch stopffähige Konsistenz zu verwenden.

Mit Zunahme des Pulveranteils pro Flüssigkeitseinheit erhöht sich die Viskosität und erniedrigt sich die Abbindezeit.

Beim Zementieren umfangreicher Kronen- und Brückenarbeiten ist ein langsamerer Abbindevorgang und eine höhere Fließfähigkeit dringend erforderlich, um ein Maximum an Paßgenauigkeit zu erhalten bzw. um den Zahnersatz in seine vorgesehene Position eingliedern zu können, wobei ein minimaler Zementspalt zwischen präpariertem Zahnstumpf und Kronen- bzw. Gußfüllungsinnenfläche erstrebenswert ist. In diesem Konsistenzbereich tritt die Löslichkeitsfrage in den Vordergrund, die Druckfestigkeit spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Die bei einem dünnsahnigen, fließenden Zement vorherrschende große Löslichkeit kann nur dadurch kompensiert werden, daß Kronen- bzw. Gußfüllungsinnenflächen optimal dicht am präparierten Zahnstumpf anliegen, so daß das Herauslösen des Zementes aus dem Spalt möglichst gering ist.

6. Zusammenfassung

Es werden vier Zinkphosphatzemente auf Druckfestigkeit und Löslichkeit in Abhängigkeit vom Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis untersucht, wobei die Untersuchungsvorschriften der FDI-Spezifikation Nr.6 für Zinkphosphatzemente befolgt werden. Drei Zemente entsprechen den Forderungen der Spezifikation, einer (Badenia Super Phos) erreicht die geforderten Mindestwerte nicht. Folgende Fabrikate sind verwendet worden:

Fixodont normalhärtend
Harvard normalhärtend
Harvard schnellhärtend
Badenia Super Phos

Eine Versuchsreihe eines bestimmten Zementes erstreckt sich von einer anfangs ermittelten Mischung mit minimaler Pulvermenge in Schritten von 0,2 g bis zu einer Mischung mit maximaler Pulvermenge, die noch eine verarbeitbare Konsistenz ergibt. Die Pulvermengen werden stets mit 0,5 ml Flüssigkeit vermischt.

Die Druckfestigkeitsprüfung ergibt, daß mit steigendem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis die Druckfestigkeit bis zu einem höchsten Punkt ansteigt, von dem ab eine Verarbeitung des Zementgemisches nicht mehr möglich ist.

Das Ergebnis der Löslichkeitsprüfung ist, daß sich die Löslichkeit mit steigendem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis einem Minimum nähert. Aus den Ergebnissen beider Prüfungen folgt, daß das Optimum sowohl für die Druckfestigkeit als auch für die Löslichkeit im Gegensatz zu den Silikatzementen bei einem

einzigsten Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis liegt, nämlich bei maximaler Pulvermenge, das jedoch nicht für alle Arbeiten verwendet werden kann.

Die Ermittlung der Standardkonsistenz ergibt, daß diese eine Mischung dicksahniger Beschaffenheit ist, die ihren speziellen Verarbeitungsbereich nur als Befestigungskonsistenz finden sollte, da sie zwar die Forderungen der FDI-Spezifikation, aber keineswegs optimale Werte erreicht.

Hieraus ergibt sich für die klinische Anwendung: wenn dünn-sahnigere und damit fließfähigere Mischungen als die Standardkonsistenz verwendet werden müssen, werden die Bedingungen der FDI-Spezifikation für die Löslichkeit nicht mehr erfüllt, wogegen die Druckfestigkeit das vorgeschriebene Minimum gerade noch erreicht.

Es besteht also die Forderung, daß klinisch Phosphatzement in der für den jeweiligen Zweck dicksten Mischung verwendet werden soll.

7. Schrifttum

1. American Dental Association Guide to Dental Materials and Devices
5. Edition
American Dental Association, Chicago 1970
2. Binus, W. u. Buske, J.: Werkstoffkundliche Untersuchungen an einigen gebräuchlichen Zinkphosphatzementen.
Dtsch. Stomat. 17, 350 (1967)
3. Cramer, H.G. u. Riethe, P.: Die Physikalischen Eigenschaften verschiedener Zinkoxyd-Phosphatzemente.
Stoma 21, 253-271 (1968)
4. Demmel, H.J.: Welche Zinkphosphatzemente können dem Zahnarzt nach der FDI-Spezifikation Nr.6 empfohlen werden?
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 1462-1467 (1968)
5. Dolder, E.: Physikalische Eigenschaften des Silikatzementes und schnellhärtenden Kunststoffs.
Dtsch. zahnärztl. Z. 12, 1-11 (1957)
6. Domin, H.F.: Experimentelle und klinische Untersuchungen neuerer Silikatzemente.
Med. Diss. Breslau 1938
7. Dreyer-Jørgensen, K.: On the Solubility of Silicate Cements.
Acta odont.Scand. 21, 141-158 (1963)
8. Driak, F.: Physikalische Untersuchungen von

- Phosphatzement-Metallgemischen.
Z.Stomat. 35, 1197-1210 (1937)
9. Effinger, A.U.,
Burkhard, E.: Festigkeits- und Kontraktionsmes-
sungen an Gitterwerkstoffen.
Dtsch. Zahnärztebl. 8, 137-140
(1954)
10. Eichner, K.: Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe
und ihre Verarbeitung. 1. Auflage
Berlin, 285-297 / 327-337 (1960)
11. Eichner, K.: Werkstoffkundliche Untersuchungen
und klinische Betrachtungen zur
Füllungstherapie mit Zementen.
Dtsch. Zahnärztekal., Hanser, Mün-
chen 1966, S. 92-104
12. Eichner, K.: Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe
und ihre Verarbeitung.
2. Auflage Berlin 1967
13. Eichner, K.,
Lautenschlager, E.P.,
von Radnoth, M.: Investigation Concerning the Solu-
bility of Dental Cements.
J. Dent. Res. 47, 280-285 (1968)
14. Fairhurst, C.W.,
Ryge, G., Savignac, J.R.: Strength Solubility and Disinte-
gration of Zinc Phosphate Cement
with Clinically Determined Powder-
Liquid Ratio.
Angle Orthodontist 35, 126-130 (1965)
15. Fédération Dentaire
Internationale: Spezifikation Nr.6 für Zink-Phos-
phatzemente.
Zahnärztl. Mitt. 57, 285-289 (1967)
16. Ketterl, W.: Die Silikatzementfüllung heute.
Zahnärztl. Praxis 12, 157/160/169
(1961)

17. Ketterl, W.: Über Zinkoxydphosphatzement.
Zahnärztl.Praxis 17, 1 (1966)
18. Kleinsorgen: Aus der Praxis der Silikatzemente.
Dtsch. zahnärztl. Wschr. 12,
410-413 (1909)
19. Klaunick, J.D.: Prüfung silber- und kupferhaltiger
Zinkphosphatzemente nach der FDI-
Spezifikation Nr.6 und ihrer bakteriologischen Wirksamkeit.
Dtsch. zahnärztl. Z. 25, 325-332
(1970)
20. Krämer, L.: Überblick über die Entwicklung der
gebräuchlichsten Füllungsmaterialien und -methoden in der Zahnheilkunde.
Med. Diss. FU Berlin 1964
21. Meyer, E.: Untersuchungen von vier Silikatzementen auf Druckfestigkeit und Löslichkeit nach der FDI-Spezifikation Nr.5 bei verschiedenem Pulver-Flüssigkeits-Verhältnis.
Med. Diss. FU Berlin 1969
22. Neukomm, P.: Löslichkeit, Druckfestigkeit und Porosität zahnärztlicher Zinkphosphatzemente.
Med. Diss. Zürich 1953
23. Norman, H.D., Swartz, M.L., Studies on the Solubility of Certain Dental Materials.
Phillips, R.W.: J.Dent.Res. 36, 977-985 (1957)
24. Norman, R.D., Swartz, M.L., Studies on Film Thickness, Solubility, and Marginal Leakage of Dental Cements.
Phillips, R.W.: J.Dent.Res. 42, 950-958 (1963)

25. Paffenbarger, G.C.,
Schoonover, J.C.,
Souder, W.:
Dental Silicate Cements: Physical
and Chemical Properties and a Spe-
cification.
J.Amer.Dent.Ass. 25, 32-87 (1938)
26. Phillips, R.W.,
Norman, R.D., Oldham, D.F.,
Swartz, M.L.:
Strength, Hardness and Abrasion
Characteristics of Dental Cements.
J.Amer.Dent.Ass. 67, 367-374 (1963)
27. Swartz, M.L.,
Phillips, R.W.,
Chong, W.F.:
Displacement of Cement Bases by
Amalgam Condensation.
J.Amer.Dent.Ass. 74, 97-102 (1967)
28. Viohl, J.:
Die FDI-Spezifikationen - Erprobte
Prüfungsvorschriften.
Zahnärztl. Rdsch. 76, 193-197 (1967)
29. Viohl, J.:
Die Bedeutung der FDI-Spezifika-
tionen für den Zahnarzt.
Dtsch. Zahnärztek. H., Hanser, Mün-
chen 1969, S. 135-140
30. Weikart, P.:
Zur Frage der Prüfungsvorschriften
für zahnärztliche Werkstoffe.
Dtsch. zahnärztl. Z. 4, 1550-1554
(1949)
31. Weikart, P.:
Leitfaden der zahnärztlichen Werk-
stoffkunde.
München 1950
32. Welker, D.:
Der Einfluß der maschinellen Verar-
beitungsweise auf die Werkstoffe
Silikatzement und Phosphatzement.
Dtsch. Stomat. 18, 557-564 (1968)

8. Tabellenanhang

Tabelle Nr. 1.

	<u>Harv.norm.</u>	<u>Harv.schnell.</u>	<u>Fix.norm.</u>	<u>Badenia S.P.</u>
Standard- konsistenz	1,2g	1,3g	1,3g	0,7g
nach Ge- brauchs- anweisung	1,8g-2,2g	1,8g-2,2g	1,1g-1,6g	/
Maximum	2,55g	2,6g	2,6g	1,9g
Minimum	0,75g	0,8g	0,8g	0,7g

Pulvermengen bei 0,5 ml Flüssigkeit für Standardkonsistenz,
Konsistenz nach Gebrauchsanweisung, maximal dicker und ma-
ximal dünner Mischung.

Tabelle Nr. 2.

	Druckfestigkeit (kp/cm ²)				Löslichkeit (Gew.-%)			
	bei verschiedenen Pulvermengen				bei verschiedenen Pulvermengen			
	Harv. n.	Harv. s.	Fixod. n.	Baden- S.P.	Harv. n.	Harv. s.	Fixod. n.	Baden. S.P.
Pulver- menge (g)	0,55	0,60	0,60	0,50	0,55	0,60	0,60	0,50
	145	254	497	94	4,6			
	283	181	463	103	4,2	2,46	0,84	11,65
	201	108	407	160		2,45	0,66	11,34
	251	163	461	147				
	231	182	328	107				
Pulver- menge (g)	0,75	0,80	0,80	0,70	0,75	0,80	0,80	0,70
	498	360	601	211				
	449	321	442	180	1,2	0,94	0,35	6,09
	505	286	407	155	1,2	0,89	0,39	4,70
	339	375	775	286				
	424	430	674	172				
Pulver- menge (g)	0,95	1,00	1,00	0,90	0,95	1,00	1,00	0,90
	914	619	920					
	960	495	1004		0,27	0,35	0,14	4,88
	750	552	846		0,48	0,34	0,18	5,09
	348	444	674					
	794	498	763					
Pulver- menge (g)	1,15	1,20	1,20	1,10	1,15	1,20	1,20	1,10
	827	722	1242	272				
	968	411	1197	279	0,24	0,11	0,20	3,22
	911	538	1125	520	0,14	0,12	0,14	3,73
	953	625	1018	532				
	831	554	714					
Pulver- menge (g)	1,35	1,40	1,40	1,30	1,35	1,40	1,40	1,30
	1264	979	1273	497				
	1114	887	1326	659	0,11	0,10	0,04	2,42
	1054	887	1326	514	0,10	0,10	0,08	1,97
	1232	1082	1331	695				
	1111	970	1432					

Fortsetzung v.Tab. 2.

	Druckfestigkeit (kp/cm ²) bei verschiedenen Pulvermengen				Löslichkeit (Gew.-%) bei verschiedenen Pulvermengen			
	Harv. n.	Harv. s.	Fixod. n.	Baden. S.P.	Harv. n.	Harv. s.	Fixod. n.	Baden. S.P.
Pulver- menge (g)	1,55	1,60	1,60	1,50	1,55	1,60	1,60	1,50
	1232	1026	1214	665				
	1107	1043	1061	714	0,08	0,06	0,04	2,00
	1304	955	1472	787	0,06	0,09	0,05	1,77
	1638	911	1181	695				
	1304	1175	1397	724				
Pulver- menge (g)	1,75	1,80	1,80	1,70	1,75	1,80	1,80	1,70
	1353	1118	1277	831				
	1804	1189	1556	609	0,04	0,07	0,02	1,92
	1616	1086	990	560	0,02	0,08	0,02	1,85
	1424	1121	1432	643				
	1602	819	1574	663				
Pulver- menge (g)	1,95	2,00	2,00	1,90	1,95	2,00	2,00	1,90
	798	1224	1344	733				
	1602	1273	1344	584	0,02	0,06	0,00	1,68
	1344	1256	1762	835	0,02	0,07	0,02	1,45
	1531	1167	1384	634				
	1490	1126	846	770				
Pulver- menge (g)	2,15	2,20	2,20		2,15	2,20	2,20	
	948	1645	1556					
	1561	1910	811		0,00	0,03	0,01	
	1668	1163	1627		0,01	0,04	0,00	
	1171	1603	1419					
	1662	1568	1668					
Pulver- menge (g)	2,35	2,40	2,40		2,35	2,40	2,40	
	1792	1540	707					
	1602	1662	1264		0,02	0,04	0,01	
	1756	1445	1769		0,00	0,04	0,00	
	1638	1797	1791					
	1744	1510	1875					
Pulver- menge (g)	2,55	2,60	2,60		2,55			
	1816	1839	1621					
	1833	1791	1424		0,01			
	2031	1580	955		0,01			
		1857						

Die Standardkonsistenz betreffende bzw. umgebende Werte

Herrn Professor Dr. J. Viohl möchte ich für die Überlassung des Dissertationsthemas und für seine wertvollen Hinweise herzlich danken.

Lebenslauf

Am 24. 4. 1942 wurde ich als Tochter des Arztes Werner Schneider und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Weydemann, in Schlodien/Ostpr. geboren.

Auf Grund von Flucht, Evakuierung und mehrerer Wohnungswechsel besuchte ich sowohl mehrere Grund- als auch Oberschulen (Franziskus-Oberschule, Gertrauden-Oberschule in Berlin).

Auf der Robert-Koch-Oberschule in Berlin bestand ich 1961 die Reifeprüfung und begann an der Freien Universität Berlin Zahnmedizin zu studieren, wo ich 1967 das Staatsexamen ablegte.

Danach heiratete ich den Zahnarzt Dr. Rainer Abraham und begann mit einer Tätigkeit als Assistentin in einer Zahnarztpraxis. 1969 wurde unsere Tochter Katrin, 1970 unser Sohn Axel geboren. Im Januar 1971 begann ich mit der Dissertation. Seit der Geburt meines Sohnes bin ich nicht mehr berufstätig.

